

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

2002

(8) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

ODOC

(12) Offenlegungsschrift  
(11) DE 30 29 306 A 1

(5) Int. Cl. 3:  
A 61 K 7/08

98943946 FR 980192

D 1  
DE 30 29 306 A 1

(21) Aktenzeichen: P 30 29 306.2-41  
(22) Anmeldetag: 1. 8. 80  
(23) Offenlegungstag: 12. 3. 81

(30) Unionspriorität: (22) (23) (31)  
23.08.79 US 68986 11.07.80 US 165468

(11) Anmelder:  
Bristol Myers Co., New York, N.Y., GB

(14) Vertreter:  
Hauck, H., Dipl. Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000 München;  
Schmitz, W., Dipl.-Phys.; Graafls, E., Dipl.-Ing., 2000  
Hamburg; Wehnert, W., Dipl.-Ing.; Carstens, W.,  
Dipl.-Phys., 8000 München; Döring, W., Dipl.-Wirtsch.-Ing.  
Dr. Ing., Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

(17) Erfinder:  
DeMarco, Richard, Danbury, Conn., US; Varco, Joseph,  
Fairfield, Conn., US; Wolfram, Leszek J., Stamford, Conn.,  
US; Wong, Michael, Easton, Conn., US

(5) Wäßrige Zusammensetzung zum Konditionieren von Haar enthaltend ein Siliconpolymer und ein kationisches  
Polymer und Verfahren zur Konditionierung von Haar

DE 30 29 306 A 1

3029308

cd

~~-/-~~

Patentanwälte  
 Dipl. Ing. H. Hauck  
 Dipl. Phys. W. Schmitz  
 Dipl. Ing. E. Graafls  
 Dipl. Ing. W. Wehnert  
 Dipl. Phys. W. Carstens  
 Dr.-Ing. W. Döring  
 Mozartstraße 23  
 8000 München 2

Bristol-Myers Company

345 Park Avenue

New York, N.Y. 10022, USA

25. Juli 1980

Akte M-5268

Wässrige Zusammensetzung zum Konditionieren  
 von Haar enthaltend ein Siliconpolymer und  
 ein kationisches Polymer und Verfahren zur  
Konditionierung von Haar

#### Patentansprüche

1. Wässrige Zusammensetzung zum Konditionieren von Haar enthaltend auf Gewichtsbasis und bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung:
  - a) von ungefähr 0,2 % bis ungefähr 10 % eines Siliconpolymers,
  - b) von ungefähr 0,01 % bis ungefähr 10 % wenigstens eines kationischen Polymers und
  - c) einen wässrigen Träger.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliconpolymer ungefähr 1 Gew.-% bis ungefähr 4 Gew.-% der Zusammensetzung und das kationische Polymer ungefähr 0,05 Gew.-% bis ungefähr 3 Gew.-% ausmacht.

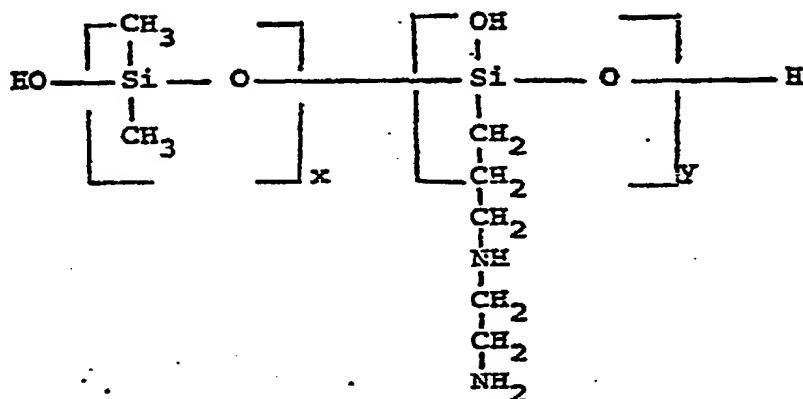
130011/0643

ORIGINAL INSPECTED

3029306

- 2 -

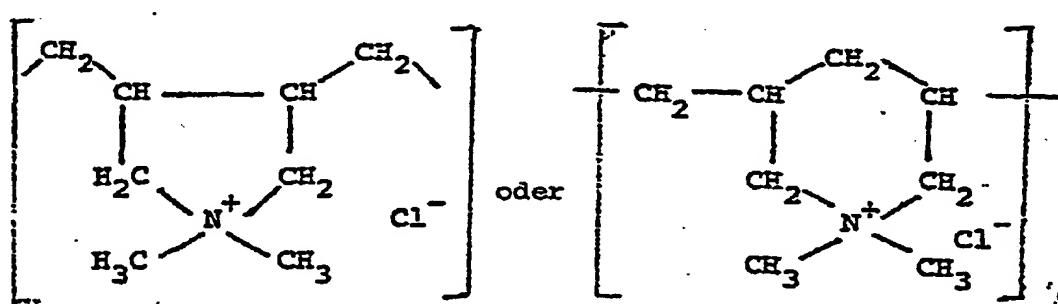
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliconpolymer in Form einer wässrigen Emulsion eines Polymers besteht, das aus den folgenden Struktureinheiten aufgebaut ist:



worin x und y ganze Zahlen in Abhängigkeit von dem Molekulargewicht sind und das mittlere Molekulargewicht des Polymers angenähert zwischen 5000 und 100.000 liegt.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymer wenigstens teilweise ein Homopolymer von Dimethyldiallylammoniumchlorid ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Homopolymer monomere Einheiten der folgenden Strukturformel oder Mischungen davon aufweist:



130011/0643

ORIGINAL INSPECTED

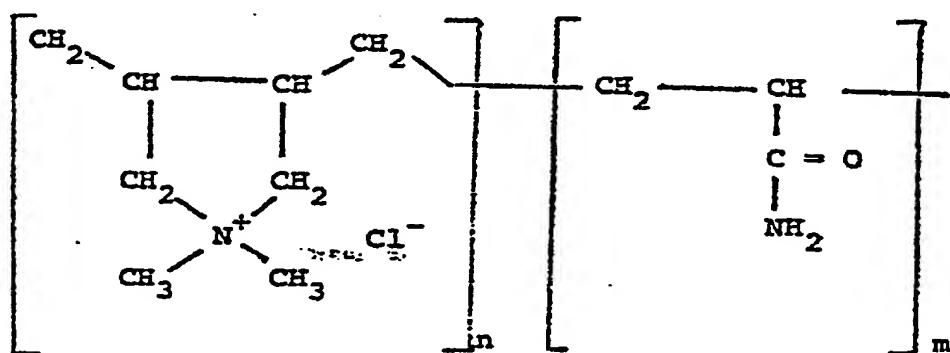
3029306

- 3 -

6. Zusammensetzung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Homopolymer ein Molekulargewicht im Bereich von ungefähr 4000 bis ungefähr 550.000 aufweist.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymer ein Copolymer von Dimethyldiallylammoniumchlorid und Acrylamid ist.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Copolymer aufgebaut ist von monomeren Einheiten der folgenden Strukturformel:



in denen n und m molekulargewichtabhängige Kardinalzahlen sind und worin das Copolymer ein Molekulargewicht im Bereich von ungefähr 5000 bis ungefähr 550.000 aufweist.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymer wenigstens zum Teil ein Poly(dimethylbutenylammoniumchlorid)- $\alpha,\omega$ -bis(triäthanolammoniumchlorid) ist.

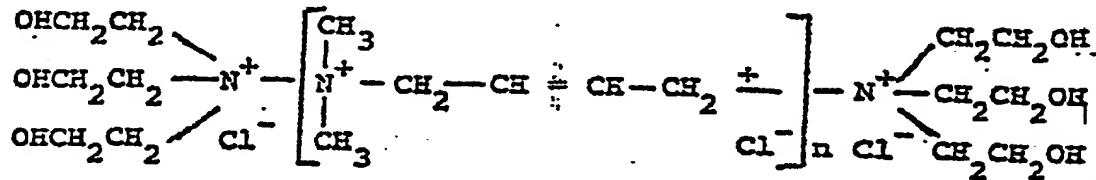
10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß

130011/0643

ORIGINAL INSPECTED

- 4 -

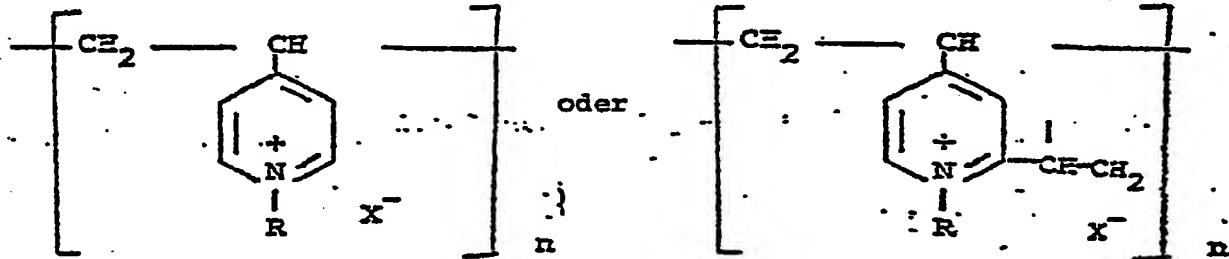
das kationische Polymer monomere Einheiten der folgenden Strukturformel:



aufweist, worin n eine molekulargewichtsabhängige Kardinalzahl ist und wobei das kationische Polymer ein Molekulargewicht im Bereich von ungefähr 800 bis 5000 besitzt.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Polymer wenigstens teilweise ein quarternisiertes Polyvinylpyridin ist.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylpyridin monomere Einheiten der Strukturformel:



aufweist, worin R ein Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,  $\text{X}^-$  ein Anion ist und n eine molekulargewichtsabhängige Kardinalzahl ist und worin das Polymer ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von ungefähr 5000 bis 100.000 aufweist.

13. Zusammensetzung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß

130011/0643

ORIGINAL INSPECTED

Printed: 19-11-2002

ODOC

98949946-FR980192

3029306

- 5 -

das Anion Sulfat, Halogen oder Carboxylat ist.

- 6 -

130011/0643

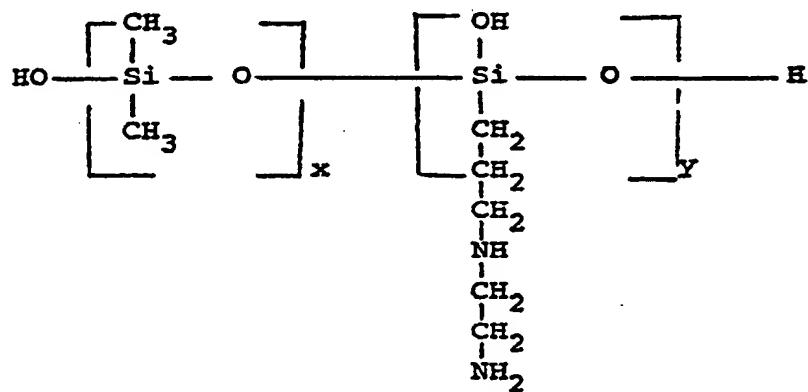
ORIGINAL INSPECTED

3029306

- 7 -- 6 -

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die zum Konditionieren von Haar geeignet sind und Verfahren zum Konditionieren von Haar unter Einsatz solcher Zusammensetzungen.

Es ist bekannt, Haar mit bestimmten quaternären Aminverbindungen zum Zwecke der Konditionierung zu behandeln, d.h. die Kämmbarkeit und die Handhabbarkeit zu verbessern, dem Haar eine weiche Griffigkeit, ein glänzendes Aussehen u.dgl. zu geben. Obwohl die bekannten Zusammensetzungen in verschiedenen Ausmaßen wirksam waren, bestand ihr Hauptnachteil doch darin, daß diese Wirkung nur eine vorübergehende war, d.h. die Wirkung überstand nicht wiederholtes Shampooieren. In gewissem Maße kann die Konditionierungsstabilität gegenüber Shampooieren durch Einbau gewisser Klassen von Silicopolymeren verbessert werden. Ein Beispiel für solche Polymere ist Amodimethicon, dessen Strukturformel die folgende ist:



worin x und y ganze Zahlen sind, die von dem Molekulargewicht abhängen und worin das mittlere Molekulargewicht angenähert zwischen 5000 und 100.000 liegt. Aber selbst der Einsatz derartiger Siliconpolymere lässt Wünsche offen.

Es wurde nun gefunden, daß sowohl die Konditionierwirksamkeit als

130011/0643

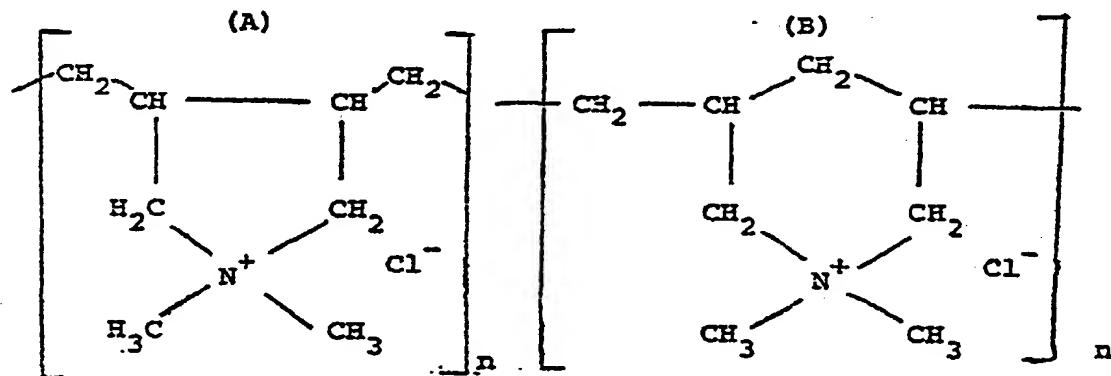
ORIGINAL INSPECTED

3029306

- 8 -- 7 -

auch das Anhalten des Konditionierungseffekts solcher Siliconpolymere in großem Maße verbessert werden kann, wenn in die Konditionierformulierung ein oder mehrere kationische Polymere eingesetzt werden. Polymere, die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung mit Nutzen eingesetzt werden können, können über einen weiten Bereich variieren. Kationische Polymere, die mit besonderem Vorteil eingesetzt werden können, sind solche, die unter dem Handelsnamen MERQUAT (z.B. MERQUAT 100 und MERQUAT 550), ONAMER (z.B. ONAMER M) gehandelt werden, und die quaternisierten Polyvinylpyridine.

MERQUAT 100 ist ein Polymer von Dimethyldiallylammoniumchlorid besteht wahrscheinlich aus Mischungen von Verbindungen der folgenden Strukturformel:



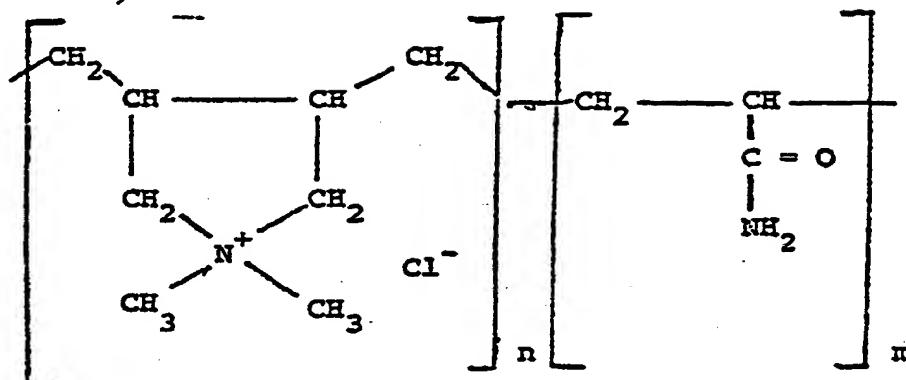
Diese variieren im Molekulargewicht und n ist eine ganze Zahl, die von dem Molekulargewicht abhängig ist. Im allgemeinen weisen die Polymere dieser Klasse, die eingesetzt werden, ein Molekulargewicht im Bereich von ungefähr 4000 bis ungefähr 550.000 auf und weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht im Bereich von 20.000 bis 100.000 auf. MERQUAT 550 ist ein Copolymer von Dimethyldiallylammoniumchlorid und Acrylamid. Es wird angenommen, daß es die folgende Struk-

130011/0643

3029306

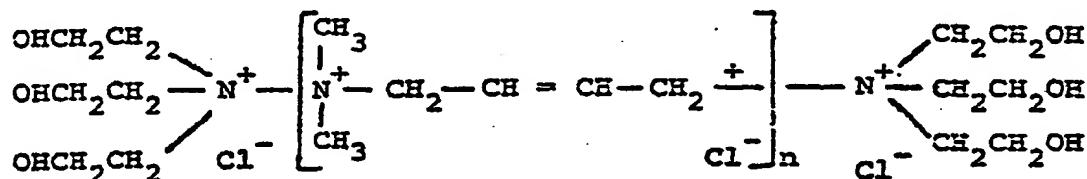
- 8 -

turformel besitzt:



Das Molekulargewicht liegt dabei im Bereich von ungefähr 5000 bis ungefähr 550.000 und n und m sind ganze Zahlen, die von dem Molekulargewicht abhängen.

Die Polymere vom ONAMER-Typ, die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, sind Poly(dimethylbutenylammoniumchlorid)- $\alpha,\omega$ -bis(triethanolammoniumchlorid)-Verbindungen, die durch die folgende allgemeine Formel beschrieben werden können:



worin n eine ganze Zahl ist, die ihrerseits vom Molekulargewicht abhängig ist. Die Molekulargewichte dieser Polymere, die eingesetzt werden können, liegen im Bereich von ungefähr 800 bis ungefähr 5000 und vorzugsweise im Bereich von ungefähr 1000 bis ungefähr 3000.

Eine zweite Art von kationischem Material, das mit besonderem Nut-

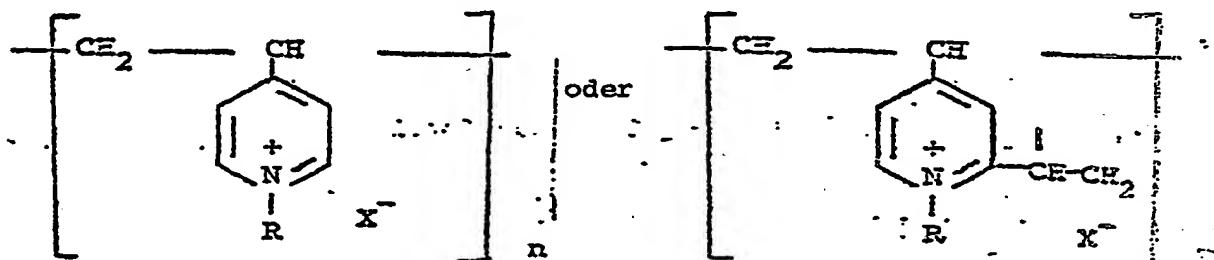
130011/0643

ORIGINAL INSPECTED

3029306

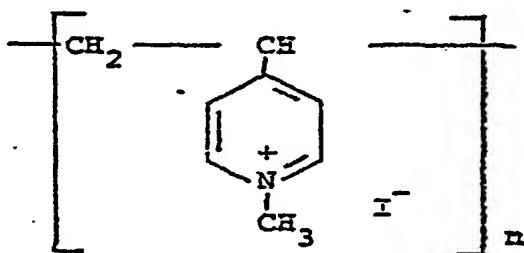
~~- 10 - 9 -~~

zen bei der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann, sind Polymere und Copolymere von quaternisiertem Polyvinylpyridin. Diese Verbindungen können durch die folgende Strukturformeln beschrieben werden:



worin R ein Alkylrest mit  $C_1-C_{20}$  ist und  $X^-$  ein Anion wie z.B. Halogen, Sulfat oder Carboxylat ist. n bedeutet hierin eine ganze Zahl, die vom Molekulargewicht abhängig ist. Die Verbindungen werden ein Molekulargewicht im Bereich von ungefähr 5000 bis ungefähr 100.000 besitzen.

Als ein Beispiel für ein kationisches Polymer dieser Gruppe soll das folgende angeführt werden:



d.h. Polyvinylmethalpyridiniumiodid mit einem mittleren Molekulargewicht von 50.000.

Die Menge an kationischem Polymer, die in die Formulierung eingearbeitet wird, hängt von den besonderen Ergebnissen ab, die ange-

130011/0643

BAD ORIGINAL

3029306

- 14 -- 10 -

strebt werden. Üblicherweise wird diese Menge zwischen ungefähr 0,01 Gew.-% bis ungefähr 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zusammensetzungen ausmachen, wobei der optimale Bereich zwischen ungefähr 0,05 Gew.-% bis ungefähr 3 Gew.-% bezogen auf dieselbe Gewichtsbasis ausmachen wird.

Die Menge an Siliconpolymer, das in die Haarkonditionierzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung eingearbeitet werden kann, schwankt ebenfalls etwas. Üblicherweise jedoch wird die Menge zwischen ungefähr 0,2 Gew.-% bis ungefähr 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung ausmachen. Der bevorzugte Bereich liegt zwischen ungefähr 1 Gew.-% und ungefähr 4 Gew.-%.

Obwohl die vorstehend erwähnten kationischen Polymere und die Siliconpolymere die wesentlichen aktiven Bestandteile erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind, sollen auch solche Zusammensetzungen unter die vorliegende Erfindung fallen, die zusätzlich auch andere Bestandteile enthalten, die der Verbesserung des organoleptischen Charakters des Produktes oder der Erleichterung der Aufbringbarkeit dienen. Daher liegt es im Rahmen der vorliegenden Erfindung in die Zusammensetzung solche Materialien wie Duftstoffe, Eindicker, Trübungsmittel u.dgl. einzubringen.

Der Träger für die Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird im allgemeinen ein wässriger Träger sein. Dieser Träger kann eine Reihe von verschiedenen Formen annehmen, z.B. Lösungen, wässrige Emulsionen, wässrige Gele usw. In der Beschreibung und in den Ansprüchen wird der Ausdruck "wässriger Träger" so benutzt, daß auch die Fälle abgedeckt werden, in denen Wasser im wesentlichen das

130011/0643

3029306

- 12 - 11 -

einige Material ist, das den Träger aufbaut; es sollen aber auch die Fälle abgedeckt werden, in denen Wasser mit wesentlichen Mengen anderer Bestandteile, wie Lösungsmittel, Eindickungsmittel, Emulgatoren, Gelbildungsmitteln usw. versetzt wird.

Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können auf das Haar in beliebiger geeigneter Weise aufgebracht werden. Ein typisches Verfahren umfaßt das Aufbringen der Konditionierzusammensetzung, wie es im nachfolgenden Beispiel I beschrieben wird, auf frisch shampooniertes Haar, sanftes Einarbeiten der Zusammensetzung in die Masse des Haares, Einwirkenlassen der Zusammensetzung auf das Haar für den Zeitraum von 1 bis 5 Minuten und durchgreifendes Spülen des Haares mit Wasser vor dem Kämmen. Die Menge an auf das Haar aufgebrachter Konditionierzusammensetzung kann schwanken. Jedoch sollte sie im allgemeinen nicht kleiner als 1 % des Haargewichtes ausmachen und 20 % des Haargewichtes nicht übersteigen.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

#### Beispiel I

<u>Bestandteile</u>	<u>Gew.-%</u>
Siliconpolymer (Amodimethicone) <sup>+</sup>	1.6
in Form einer Emulsion	1.6
Merquat 100	1.6
Hydroxyäthylcellulose	1.5
Zitronensäure	0.5
Wasser: Rest auf 100	

<sup>+</sup> CTFA Name (RD Nr. 977069-10-5). Das kommerziell erhältliche Pro-

130011/0643

3029306

~~- 13 - 12-~~

dukt ist die Dow-Corning kationische Emulsion 929, die eine Mischung des emulgierten Polymers und 1.9 % Talktrimethylammoniumdichlorid und 1.7 % Nonoxytol-10 ist, welch letzterer ein Alkylphenoxypropoxyäthylenäthanol mit 10 Molen Äthylenoxid ist.

<sup>++</sup> CTFA Name Quaternium M-40 (RD Nr. 977066-02-6)

### Beispiel II

<u>Bestandteile</u>	<u>Gew.-%</u>
Amodmethicone	1.6
Polyvinylallylpyridiniumsulfat	1.6
Hydroxyäthylcellulose	1.5
Zitronensäure	0.5
Wasser: Rest auf 100	

### Beispiel III

<u>Bestandteile</u>	<u>Gew.-%</u>
Amodimethicone	1.6
Merquat 550	0.8
Polyvinylmethylpyridiniumjodid	0.8
Hydroxyäthylcellulose	1.5
Zitronensäure	0.5
Wasser: Rest auf 100	

### Beispiel IV

<u>Bestandteile</u>	<u>Gew.-%</u>
Siliconpolymer (Amodimethicone) in Form einer Emulsion (Dow Corning kationische Emulsion 929)	2.0
Onamer M <sup>+++</sup>	1.5
Hydroxyäthylcellulose	1.2
Wasser: Rest auf 100	

130011/0643

3029306

- 14 - 13 -

+++ Poly(dimethylbutenylammoniumchlorid)- $\alpha,\omega$ -bis(triäthanolammoniumchlorid); mittleres Molekulargewicht zwischen ungefähr 1000 und 2000

Beispiel V

<u>Bestandteile</u>	<u>Gew.-%</u>
Siliconpolymer (Amodimethicone) in Form einer Emulsion (Dow Corning kationische Emulsion 929)	1.75
Stearylalcohol	1.6
Glycerylmonostearat	1.5
Mineralöl	0.8
Merquat 550 +++	0.4
Propylparaben	0.5
Wasser: Rest auf 100	

++++ CTFA Name Quaternium M-41 (RD Nr. 977066-03-7)

Die Konditionierwirksamkeit und das Anhalten derselben wird im folgenden Experiment erläutert, wobei normales kaukasisches Haar als Testsubstrat verwendet wird.

Büschele von intaktem kaukasischem Haar wurden mit Herbal Essence Shampoo entsprechend den Waschanweisungen auf dem Etikett shamponierte. Das Verhältnis der Menge an Shampoo zum Gewicht des Haares und die für das Spülen nach dem Shampooieren verwendete Wasser- menge wurden so gehalten, daß sie die Bedingungen auf dem Kopfe simulieren. Nach dem Spülen wurde das Konditioniermaterial des Beispiels I auf das Haar aufgebracht (0,1 g eines jeden Produktes pro 1 g an Haar). Das Konditioniermaterial wurde 30 Sekunden lang eingearbeitet und auf dem Haar eine zusätzliche Minute lang belassen,

130011/0643

3029306

- 15 - - 14 -

ehe das Haar gespült und gekämmt wurde. Die Kämm-Messungen wurden gemäß dem Verfahren von Garcia und Diaz durchgeführt (J. Soc. Cosmetic Chem., 27, 379, 1976) durchgeführt. Der Test besteht im wesentlichen aus dem Führen eines Haarbüschels durch einen Kamm, der mit einer Zugspannungsmeßanordnung verbunden ist, die ihrerseits mit einer Aufzeichnungseinrichtung verbunden ist. Um ein Büschel durch den Kamm zu führen, muß Kraft aufgebracht werden; der aufgezeichnete Maximalwert der Kraft stellt ein objektives Maß für die Kämmbarkeit dar. Nach Bestimmung der Kämmeigenschaften des Haares nach dem Shampooieren und Konditionieren wurden die Büschel fünf Mal shampooniert und erneut hinsichtlich der Kämmbarkeit überprüft. Die Ergebnisse der Kämmbarkeitsuntersuchungen sind in Tabelle I zusammengefaßt. In der Tabelle ist die "maximale Kämmkraft" in Einheiten "Gram Force" (G) ausgedrückt. Je größer die Werte sind, desto schwerer war es, das Haar zu kämmen.

- 16 -

130011/0643

3029306

- 15 -

T A B E L L E IWirkung der Konditionierung auf  
das Kämmverhalten

<u>Vorgang Nr.</u>	<u>Behandlung</u>	<u>maximale Kämmkraft (G)</u>
1	Shampooonieren	80
2	Verfahren (1) gefolgt von einer Behandlung des Haares mit einem üblichen Konditionierer	42
3	Verfahren nach (2) gefolgt von fünf Shampooiergängen	97
4	Verfahren nach (1) gefolgt von einer Behandlung mit der Zusammensetzung nach Beispiel I ohne das Merquat	29
5	Verfahren nach (4) gefolgt von fünf Shampooiergängen	60
6	Verfahren nach (1) gefolgt durch Behandlung mit der Zusammensetzung nach Beispiel I	12
7	Verfahren nach (6) gefolgt von fünf Shampooiergängen	18.

Eine noch bessere Beständigkeit der Konditioniereigenschaften wurde mit den Zusammensetzungen des Beispiels IV erreicht. Auch hier wurden frisch shampooierte, braune kaukasische Haarbüschen im Experiment verwendet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle II aufgelistet.

- 17 -

130011/0643

3029306

- 17 -- 16 -

T A B E L L E    IIWirkung der Konditionierung auf  
das Kämmverhalten

<u>Vorgang Nr.</u>	<u>Behandlung</u>	<u>maximale Kämmkraft (G)</u>
1	Shampooieren	92
2	Verfahren nach (1) gefolgt von einer Behandlung des Haars mit einer Zusammensetzung nach Beispiel II ohne Onamer	19
3	Verfahren nach (2) gefolgt von zehn aufeinanderfolgenden Shampooiergängen	79
4	Verfahren nach (1) gefolgt von einer Behandlung mit der Zusammensetzung nach Beispiel II	11
5	Verfahren nach (4) gefolgt von zehn aufeinanderfolgenden Shampooiergängen	16

130011/0643

3029306

~~- 5 -~~ - 17 -ZUSAMMENFASSUNG:

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zum Konditionieren von Haar enthaltend ein Siliconpolymer (z.B. Amodimethicon) und ein kationisches Polymer (z.B. MERQUAT 100, MERQUAT 550, ONAMER M, quarternisiertes Polyvinylpyridin) in einem wässrigen Träger. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Konditionieren von Haar unter Aufbringen der vorstehend beschriebenen Zusammensetzung auf das Haar.

- 7 -

130011/0643

-

BAD ORIGINAL